



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 85109626.3

[45]授权公告日 1997 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1035571C

[22]申请日 85.12.20 [24]颁证日 97.3.20

[21]申请号 85109626.3

[30]优先权

[32]84.12.20[33]JP[31]268924 / 84

[32]84.12.20[33]JP[31]268924 / 84

[73]专利权人 富士写真菲林株式会社

地址 日本神奈川县南足柄市中沼210番地

[72]发明人 川岸俊雄 古馆伦生

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金

审查员 刘序强

权利要求书 2 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

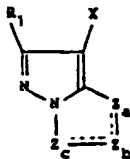
[54]发明名称 卤化银彩色照相感光材料

[57]摘要

一种片基上至少涂有一层卤化银乳剂层的卤化银彩色照相感光材料。其特征在于乳剂层中含有结构式(I)

表示的吡唑并呋唑系列的品红成色剂;该成色剂吡唑并呋唑环上至少含有一个以结构式(I)表示的芳基磺酰胺基,此芳基磺酰胺基的取代基可以是烷氧基,芳氧基或杂环氧基。

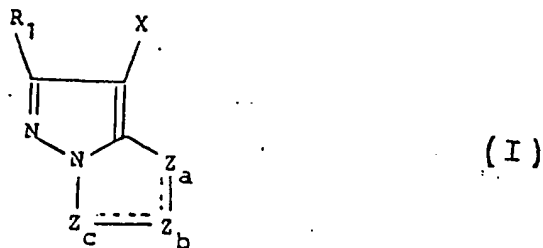
其中 R₁, X, Z_a, Z_b 和 Z_c 如说明中所述。卤化银彩色照像感光材料的色彩有了改进。



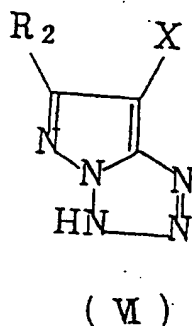
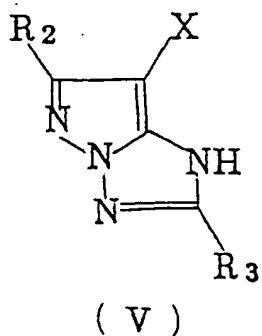
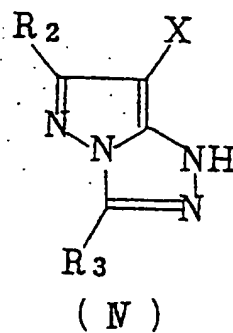
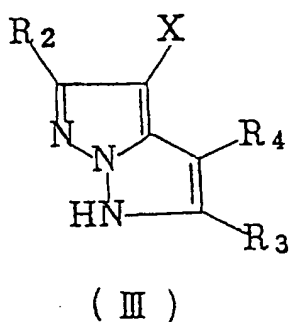
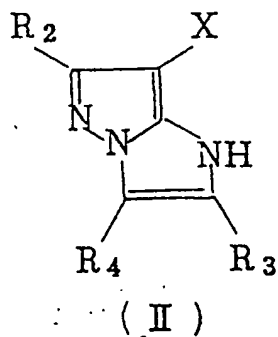
(I)

权 利 要 求 书

1. 一种在其片基上至少涂有一层卤化银乳剂层的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于乳剂层中含有以如下所示的结构式(I)表示的吡唑并吡咯系列的品红成色剂，其含量以每 1 摩尔卤化银计为 0.003-0.5 摩尔



该式(I)化合物具体地是以下的式(II)、式(III)、式(IV)、式(V)或式(VI)化合物



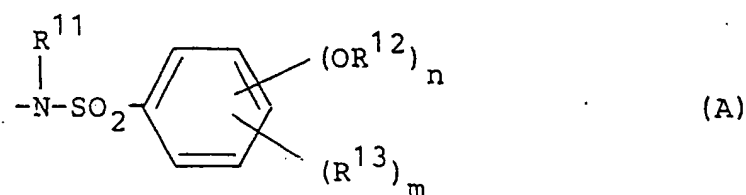
式中:

R_2 是 $C_1 - C_{30}$ 烷基, $C_6 - C_{22}$ 芳基磺酰氨基或 $C_6 - C_{10}$ 芳氧基;

R_3 和 R_4 各是氢原子或 $C_1 - C_{40}$ 烷基; 以及

X 是氯, 五个环原子的杂环基, $C_6 - C_{30}$ 芳氧基或 $C_2 - C_5$ 全氟烷酰氨基,

此外, 在该成色剂的吡唑并吡咯环上至少含有一个如下所示的结构式(A)的基团:



式中:

R^{11} 是氢;

R^{12} 是 $C_1 - C_{25}$ 烷基;

R^{13} 是氯, $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基; 以及

m 是 0, 1, 或 2.

卤化银彩色照相感光材料

本发明的内容涉及卤化银彩色照相感光材料。特别是涉及具有改进了色彩性能的卤化银彩色照相感光材料。

更确切地讲,本发明所涉及的卤化银彩色照相感光材料,包含有吡唑并吡咯系列品红成色剂,该成色剂分子中含有芳基磺酰氨基,并且在芳基的环上带有烷氧基,芳氧基或杂环氧基团作为取代基。

在卤化银彩色照相感光材料中,经常使用能感光的卤化银乳剂和能够生成染料的所谓染料形成成色剂。该成色剂在显影过程中和芳香族伯胺类显影剂的氧化产物进行反应便生成染料。众所周知,这些成色剂通常是以黄色成色剂,青色成色剂和品红成色剂的混合物来应用的。

其中,通常用作品红成色剂的5-吡唑酮系列成色剂在再现彩色的性能上有严重的问题,这是由于其中产生的甲亚胺染料显示出在430nm(毫微米)附近有附带的吸收,且此吸收在长波区并不骤然降低。

为了解决这些问题,到目前为止,已发表的专利有下面一些:品红染料成象成色剂方面,有叙述以吡唑苯并咪唑为骨架结构的英国专利1,047,612,叙述吡唑并三唑骨架结构的美国专利3,725,065。此外,较近期的有日本专利申请(OPI)No.162548/84,建议采用1H-咪唑并(1,2-b)-吡唑为骨架结构;美国专利4,540,654提议采用1H-吡唑并(1,5-b)(1,2,4)-三唑为骨架结构,在日本专利申请(OPI)No.33552/85中采用1H-吡唑(1,5-b)-四唑为骨架结构,以及在日本专利申请(OPI)No.43659/85中采用1H-吡唑(1,5-b)-吡唑为骨架结构。

上述专利的这些成色剂,虽然在色调方面可能解决了一些问题,然而却发现了另一问题。在卤化银乳剂层中,由于在显影的过程中在形成足量的芳香伯胺显影剂的一种氧化产物的条件下,成色剂转化成甲亚胺染料转化率却不高,(下文称此种转化率为成色效率)。因而降低了最大成色密度值(下文中表示为 D_{\max})。

在寻求增高成色效率的方法方面已采用的方法有:在偶合活性位置引入可释放基团的方法;加入增色剂的方法;还有是把非扩散性基团改变成为接在成色剂骨架结构上的方法(例如,发表在日本专利申请(OPI)的 No. 42045/83 的方法),等。

本发明的第一个目的是采用具有改进彩色性能的吡唑并吡咯系列品红成色剂以提供彩色性能(成色效率)优良的卤化银彩色照相感光材料。

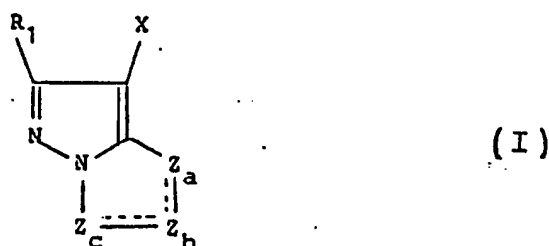
本发明的第二个目的是采用具有改进彩色感光度的吡唑并吡咯系列品红成色剂来提供一种新型的具有高感光度的卤化银彩色照相感光材料。

根据对多种连接基团和非扩散性基团进行研究的结果,已经确认能够达到上述目的。方法是采用含吡唑并吡咯系列品红成色剂的一种卤化银彩色照相感光材料,该系列成色剂在结构上含有以烷氧基,芳氧基或杂环氧基为其取代基的芳基磺酰氨基基团。

以 $-\text{NHSO}_2-$ 作为连接基团的成色剂,早先美国专利 2, 698, 795 和 2, 710, 803 等已有了报导。近年来,采用 $-\text{NHSO}_2-$ 基团作为酰基-N-乙酰苯胺型黄色成色剂的连接基团发表在美国专利 3, 894, 876 和 4, 356, 258, 欧洲专利 (EP) No. 17833A1 等;而采用 $-\text{NHSO}_2-$ 基团作为酚和萘酚系列青色成色剂的连接基团发表在美国专利 4, 124, 396 和 4, 334, 011 等。而以其作为 5-吡唑酮系列品红成色剂的连接基团的内容发表在日本专利公告 No. 7039/57, 日本

专利申请 (OPI) NOS. 44927/76 和 146251/82, 等。然而, 对于其中将 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 实际应用于根据本发明的吡唑并吡咯系列的实例所知甚少。而对于骨架与通常可用于预测由于与之相结合而产生效果的联接基团之间的关系是未知的。而已经熟知的是, 直到实际合成成色剂并将其应用于卤化银彩色照相感光材料之前这样的一种结合的效果是没有显现出来的。特别是当形成甲亚胺染料的骨架与常规所知那些不同时, 上述事实就更为明显。因此, 吡唑并吡咯系列品红成色剂的彩色性能, 可以通过将由本发明的式 (A) 所代表的被烷氧基、芳氧基或杂环氧基取代的芳香磺酰氨基团作为一个取代基引入由式 (I) 表示的吡唑并吡咯系列品红成色剂而得到改进, 这是令人十分惊奇的。

可用于本发明中的吡唑并吡咯成色剂可用下面的结构式 (I) 来表示:

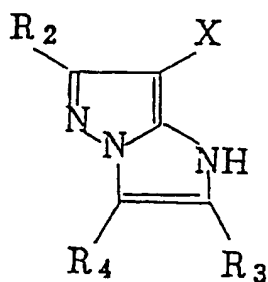


式中, R_1 表示氢原子或取代基团。X 表示氢原子或一可释放基团, 当成色剂和芳族伯胺显影剂的氧化产物偶合反应时该基团能够释放出来。Za、Zb 和 Zc 各自表示为次甲基, 取代次甲基, $=\text{N}-$ 或 $-\text{NH}-$; 在 Za-Zb 键和 Zb-Zc 键中有一个是双键, 而另一个则是单键。当 Zb-Zc 为碳-碳双键时, 它可以是芳香环上的一部分; R_1 或 X 能够形成二聚物或高聚物; 当 Za、Zb 或 Zc 是被取代次甲基时, 此类基团也可能形成二聚物或高聚物。 R_1 、X 和由 Za、Zb、Zc 所

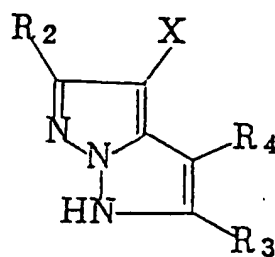
表示的被取代的次甲基基团中,至少有一个含有以结构式 (A) 所表示的上述基团。

在结构式 (I) 中所应用的名词“聚合物”,指的是每个分子中最少具有由式 (I) 代表的两个部分的化合物,以及包括双化合物和聚合物成色剂。聚合物成色剂可以是完全由一种单体组成的均聚物,此单体带有由结构式 (I) 表示的部分(最好是单体上有乙烯基,下文称之为乙烯基单体),也可以是上述单体与一种非成色的亚乙基单体的共聚物;该亚乙基单体和芳香族伯胺显影剂的氧化产物不发生偶合反应。

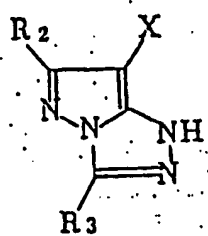
结构式 (I) 所表示的化合物是一种 5-节环-5 节环的缩合氮杂环成色剂。它的着色核表明与萘具有等电子的芳香性,并具有通常称之为“氮杂并环戊二烯”的化学结构。以结构式 (I) 表示的成色剂,比较好的有下面一些化合物,其结构式依次为 (II) (III) (IV) (V) (VI) 和 (VII),其名称依次为 1H-咪唑并(1,2-b)吡唑类、1H-吡唑并(1,5-b)吡唑类、1H-吡唑并(5,1-c)(1,2,4)三唑类、1H-吡唑并(1,5-b)(1,2,4)三唑类、1H-吡唑并(1,5-b)四唑类和 1H-吡唑并(1,5-a)苯并咪唑类。



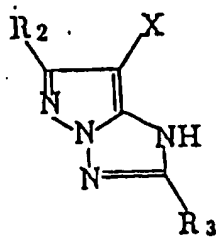
(II)



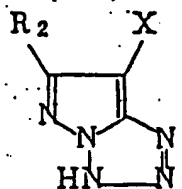
(III)



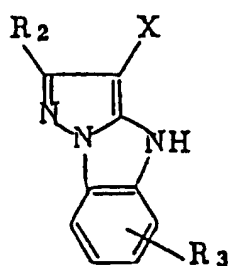
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

在结构式(II)到(VII)中,取代基 R_2 、 R_3 和 R_4 各自可以表示为下述的基团:氢原子、卤原子、烷基、芳基、杂环基团、氰基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基团、酰氧基、氨基甲酰氧基、甲硅烷氧基、磺酰氧基、酰氨基、苯氨基、脲基、亚氨基、氨基磺酰氨基、氨基甲酰氨基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基、烷氧基碳酰氨基、芳氧基碳酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酰基、酰基、氨基磺酰基、磺酰基、亚磺酰基、烷氧基碳酰基或芳氧基碳酰基。 X 表示氢原子、卤原子、羧基或者一个在偶合时可释放的基团,它是通过一个氧原子连接到偶合位置处的碳原子上,除氧原子外也可以通过氮原子、硫原子起连接作用。

当 R_2 、 R_3 、 R_4 或 X 是二价基团时,它能形成双化合物。此外,当以结构式(II)到(VII)所表示的组分单元出现在乙烯基单体上时,则 R_2 、 R_3 或 R_4 表示键或者连接基团。以结构式(II)到(VII)表示的部分通过它们与乙烯基团连接起来。

更确切些说, R_2 、 R_3 和 R_4 各自可以表示下面一些基团,氢原子,卤原子(例如氯原子、溴原子等),烷基(例如,甲基、丙基、叔丁基、三氟甲基、十三烷基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基、2-十二烷氧乙

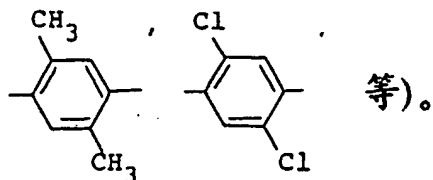
基、3-苯氧丙基、2-己基磺酰基-乙基、环戊基、苄基等),芳基(例如苯基、4-叔丁苯基、2,4-二叔戊苯基、4-十四酰氨基苯基等),杂环基团(例如,2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基等),氨基,烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、2-甲氧乙氧基、2-十二烷氧基乙氧基、2-甲基磺酰乙氧基等),芳氧基(例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-叔丁基苯氧基等),杂环氧基(例如2-苯并咪唑氧基等),酰氧基(例如乙酰氧基、十六碳酰氧基等),氨基甲酰氧基(例如N-苯基氨基甲酰氧基、N-乙基氨基甲酰氧基等),甲硅烷氧基(例如三甲基硅烷氧基等),磺酰氧基(例如十二烷基磺酰氧基等),酰氨基(例如乙酰氨基、苯甲酰氨基、十四酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 γ -(3-叔丁基-4-羟基苯氧基)丁酰氨基、 α -[4-(4-羟基苯基磺酰)苯氧基]十二酰氨基等),苯氨基(例如苯基氨基、2-氯苯氨基、2-氯-5-十四酰氨基苯氨基、2-氯-5-十二烷氧基磺酰苯氨基、N-乙酰苯氨基、2-氯-5-[α -(3-叔丁基-4-羟基苯氧基)十二酰氨基]苯氨基等),脲基(例如苯基脲基等),亚氨基(例如N-琥珀酰亚氨基、3-苯甲基乙内酰脲基、4-(2-乙基己酰氨基)苯二甲酰亚氨基等),氨基磺酰氨基(例如N,N-二丙基氨基磺酰氨基、N-甲基-N-癸基氨基磺酰氨基等),烷基硫基(例如甲基硫基、辛基硫基、十四烷基硫基、2-苯氧基乙基硫基、3-苯氧基丙基硫基、3-(4-叔丁基苯氧基)丙基硫基等),芳硫基(例如苯硫基、2-丁氧基-5-叔辛基苯硫基、3-十五烷基苯基硫基、2-羧基苯基硫基、4-十四酰氨基苯硫基等),杂环硫基(例如2-苯并噻唑硫基等),烷氧基磺酰氨基(例如甲氧基磺酰氨基、十四烷氧基磺酰氨基等)、芳氧基磺酰氨基(例如苯氧基磺酰氨基、2,4-二叔丁基苯氧基磺酰氨基等),磺酰氨基(例如甲基磺酰氨基、十六烷基磺酰氨基、苯磺酰氨基、对甲苯磺酰氨基、十八烷基磺酰氨基、2-甲氧基-5-叔丁基苯磺酰氨基等),氨基甲酰基(例如N-乙基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰

基、N-(2-十二烷氧乙基)氨基甲酰基、N-甲基-N-十二烷基氨基甲酰基、N-[3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基]氨基甲酰基等), 酰基(例如乙酰基、(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰基、苯甲酰基等), 氨基磺酰基(例如N-乙基氨基磺酰基、N,N-二丙基氨基磺酰基、N-(2-十二烷氧乙基)氨基磺酰基、N-乙基-N-十二烷基氨基磺酰基、N,N-二乙基氨基磺酰基等), 磺酰基(例如甲基磺酰基、辛基磺酰基、苯磺酰基、甲苯磺酰基等), 亚磺酰基(例如辛基亚磺酰基、十二烷基亚磺酰基、苯亚磺酰基等), 烷氧基碳酰基(例如甲氧基碳酰基、丁氧基碳酰基、十二烷氧基碳酰基、十八烷氧基碳酰基等), 或芳氧基碳酰基(例如苯氧基碳酰基、3-十五烷基苯氧基碳酰基等)。X表示氢原子、卤原子(例如氟原子、溴原子、碘原子等)、羧基、通过氧原子连接的基团(例, 乙酰氧基、丙酰氧基、苯甲酰氧基、2,4-二氯苯甲酰氧基、乙氧基乙二酸酰氧基、丙酮酸酰乙氧基、肉桂酰氧基、苯氧基、4-氟基苯氧基、4-甲基磺酰氨基苯氧基、4-甲磺酰苯氧基、 α -萘氧基、3-十五烷基苯氧基、苄氧基碳酰氧基、乙氧基、2-氟基乙氧基、苄氧基、2-苯乙基氧基、2-苯氧基乙氧基、5-苯基四唑氧基、2-苯并噻唑基氧基等)。通过氮原子连接的基团(例如苯磺酰氨基、N-乙基甲苯磺酰氨基、五氟丁酰氨基、2,3,4,5,6-五氟苯甲酰氨基、辛基磺酰氨基、对-氟基苯脲基、N,N-二乙基氨基磺酰氨基、1-吡啶基、5,5-二甲基-2,4-二氧代-3-噁唑烷基、1-苄基-乙氧基-3-乙内酰脲基、2N-1,1-二氧代-3(2H)-氧代-1,2-苯并异噻唑基、2-氧代-1,2-二氢-1-吡啶基、咪唑基、吡唑基、3,5-二乙基-1,2,4-三唑-1-基、5或6-溴-苯并三唑-1-基、5-甲基-1,2,3,4-三唑-1-基、苯并咪唑基、3-苄基-1-乙内酰脲基、1-苄基-5-十六烷氧基-3-乙内酰脲基、5-甲基-1-四唑基、4-甲氧基苯偶氮基、4-新戊酰氨基苯偶氮基、2-羟基-4-丙酰苯偶氮基等)、或通过硫原子连接的基团(例如, 苯硫基、2-羧基苯

巯基、2-甲氧基-5-叔辛基苯巯基、4-甲基磺酰苯巯基、4-辛基磺酰氨基苯巯基、2-丁氧基苯巯基、2-(2-己烷基磺酰乙基)-5-叔辛基苯巯基、苄巯基、2-氟基乙巯基、1-乙氧基磺酰十三烷基巯基、5-苯基-2,3,4,5-四唑巯基、2-苯并噻唑基巯基、2-十二烷基巯基-5-硫苯基巯基、2-苯基-3-十二烷基-1,2,4-三唑基-5-巯基等)。

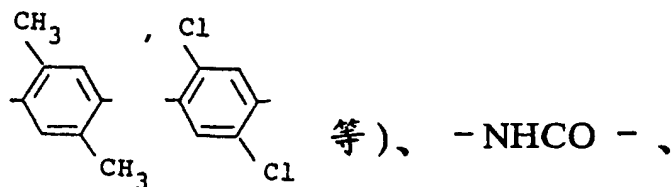
如果结构式(A)表示的基团被包含在X内,此X基团最好不直接连接到吡唑并吡咯系列成色剂的环结构上。(这就是说,X本身并不仅仅是结构式(A)基团)。

当为了生成双型化合物而选择 R_2 、 R_3 、 R_4 或X为二价的基团时,这些二价基可以包含有:被取代的或未被取代的亚烷基(例如,亚甲基、亚乙基、1,10-亚癸基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等)、被取代或未被取代的亚苯基、(例,1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、

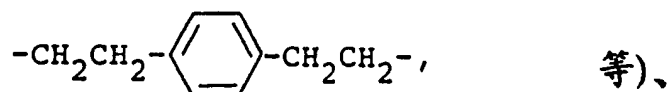
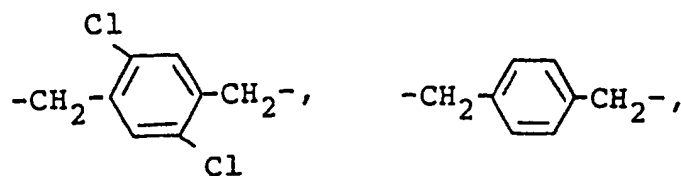


以及基团 $-\text{NHCO}-\text{R}-\text{CONH}-$, (R表示被取代或未被取代的亚烷基或亚苯基)。

如果结构式(II)到(VII)的基团出现在乙烯基单体之中时, R_2 、 R_3 、 R_4 所表示的连接基团可包含由下列一些基团中选择出的基团结合而成的基团,如选自亚烷基(被取代或未被取代的亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、1,10-亚癸基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、等)、亚苯基(被取代的或未被取代的亚苯基例如1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、



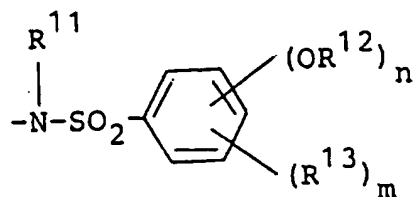
-CONH-、-O-、-OCO- 以及芳基亚烷基 (例如



另外, 在乙烯基单体中的乙烯基, 除了结构式(II)到(VII)所指出的那些乙烯基以外, 包括具有一个取代基那些乙烯基。优选的取代基是氢原子、氯原子和具有 1 至 4 个碳原子的(低级)烷基。

不参与和芳香族伯胺显影剂的氧化产物进行偶合反应的非成色亚乙基单体的实例是丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 α -烷基丙烯酸 (例如甲基丙烯酸等)。这类丙烯酸系列衍生出的酯类或酰胺类 (例如丙烯酰胺、*n*-丁基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸-2-乙基己基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯和 β -羟基甲基丙烯酸正丁酯)、亚甲基二双丙烯酰胺、乙烯酯 (例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯)、丙烯腈、甲基丙烯腈、芳族乙烯基化合物 (例如苯乙烯及其衍生物、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、乙烯基苯乙酮和磺化苯乙烯)、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、1,1-二氯乙烯、乙烯烷基醚 (例如乙烯基乙醚)、马来酸、马来酸酐、马来酸酯、*N*-乙烯基-2-吡咯烷酮、*N*-乙烯吡啶、以及 2-和 4-乙烯吡啶。这些非成色的带亚乙基的不饱和单体使用时也可以取 2 种或更多种混合使用。

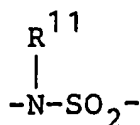
下面就结构式(A)表示的磺酰氨基团作详细的说明
结构式(A)



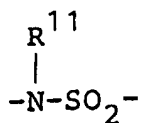
在结构式 (A) 中, R^{11} 表示氢原子、脂肪族基团或酰基; R^{12} 表示脂肪族基团、芳香族基团或杂环基团; n 表示从 1 到 5 内的一个整数; R^{13} 表示氢原子或一个取代基, m 表示零或从 1 到 4 的一个整数。

连接在苯环上彼此相邻的取代基可以连接起来形成 5 节或 6 节环。

结构式 (A) 表示的磺酰氨基优选的是其中 R^{11} 为氢原子而 R^{12} O-基团连接到苯环上的如下基团的邻位上



在结构式 (A) 表示的磺酰氨基团中更优选的是其中 R^{11} 为氢原子, R^{12} O-基团接到如下基团的邻位上而且 R^{12} 是烷基。



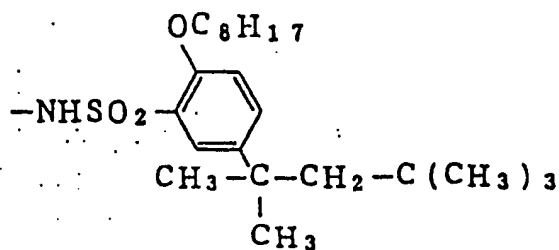
下面更具体地叙述脂肪族基团、芳香族基团、杂环基团和酰基。脂肪族基团是含有 1 到 36 个碳原子的并包括直链烷基或支链烷基, 链烯基、芳烷基、环烷基、炔基和环状烯基的脂肪族基团。各个这些脂肪族基可以用除了氢原子的各个 R_2 、 R_3 和 R_4 基团来取代。芳基表示具有 6 至 40 个碳原子的苯基或萘基等, 这些芳基也可以用不包括氢原子的上述的 R_2 、 R_3 和 R_4 基团来取代。杂环基团表示 5 节到 7 节环的基团, 这些基团至少含有 1 到 4 个氮原子、氧原子和硫原子, 例如:

呋喃基、噻吩基、嘧啶基、咪唑基、吡唑基、苯并噻唑基、哌啶基、吗啉代基、苯并咪唑基、三唑基、三嗪基等等。这些基团可以被不包括氢在内的各个 R_2 、 R_3 、 R_4 取代基取代。酰基包括乙酰基、丙酰基、2-甲基丙酰基、苯甲酰基等。

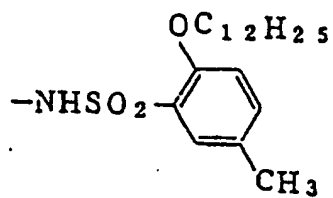
R^{13} 表示的基团包括已在 R_2 、 R_3 、 R_4 的定义中所叙述的那些基团。

由结构式 (A) 表示的基团的典型实例如下所示，但是，结构式 (A) 的基团并不限于下述这些：

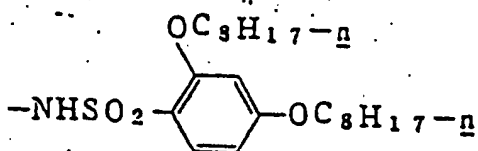
(S-1)



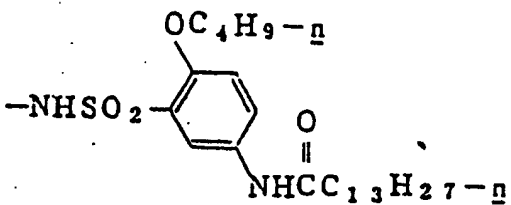
(S - 2)



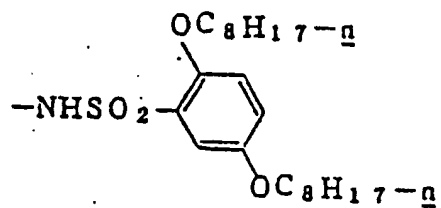
(S - 3)



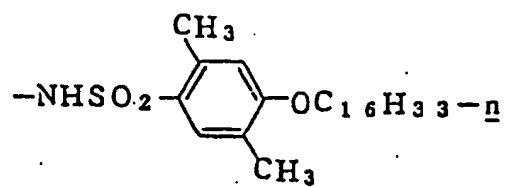
(S - 4)



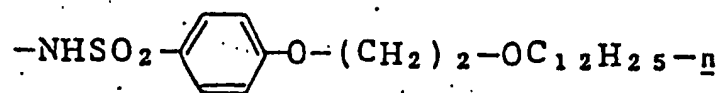
(S - 5)



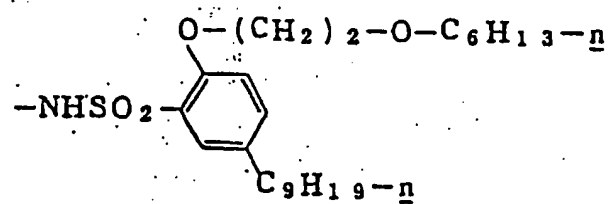
(S - 6)



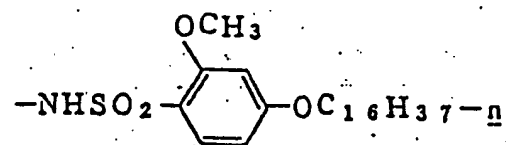
(S - 7)



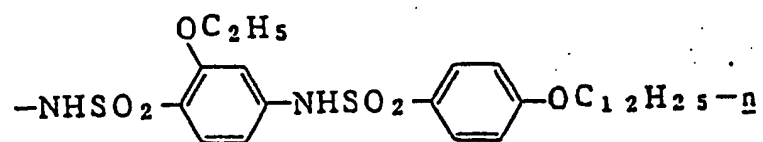
(S - 8)



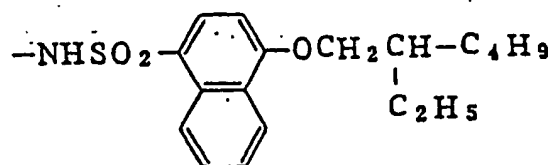
(S - 9)



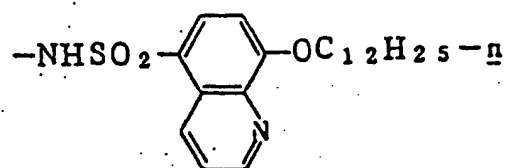
(S - 1 0)



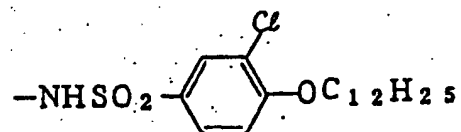
(S - 1 1)



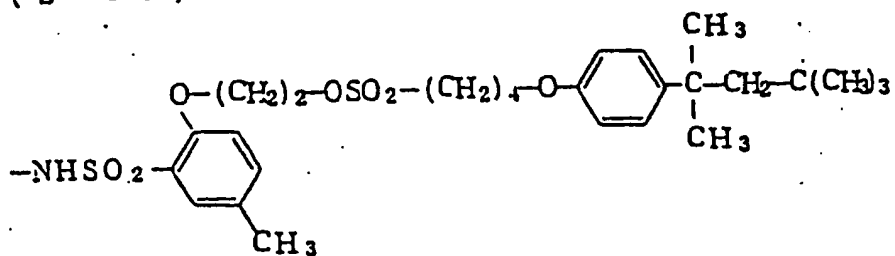
(S - 1 2)



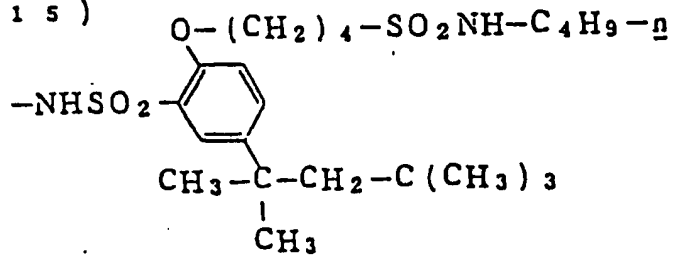
(S - 1 3)



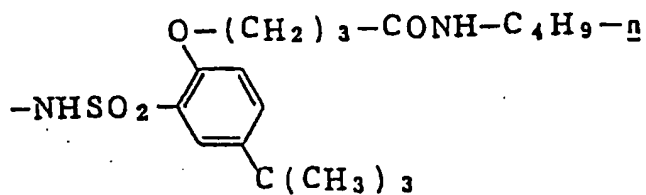
(S - 1 4)



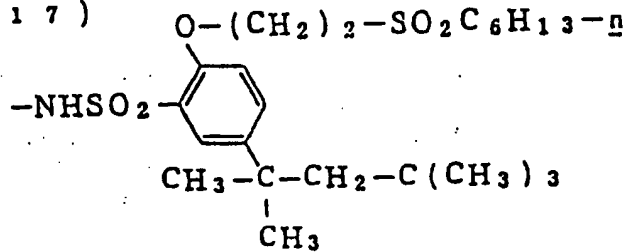
(S - 1 5)



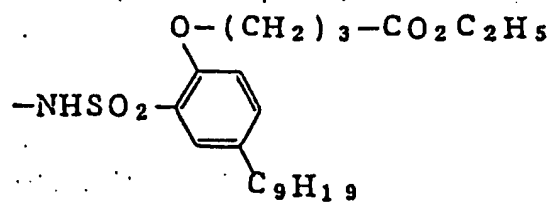
(S - 1 6)



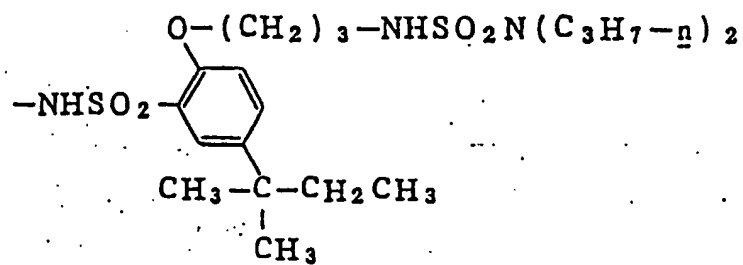
(S - 1 7)



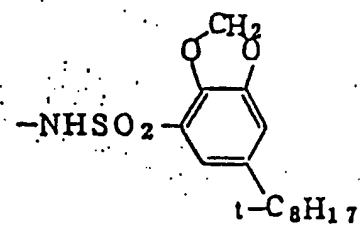
(S - 1 8)



(S - 1 9)

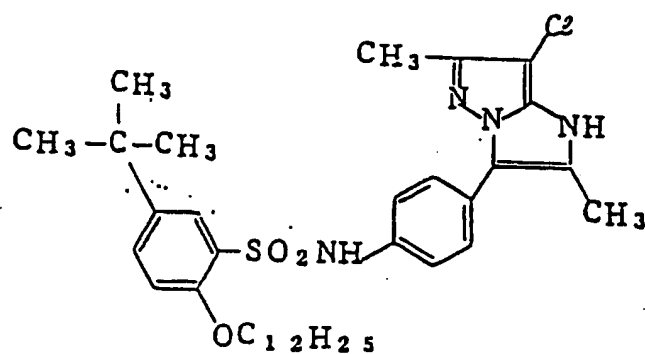


(S - 2 0)

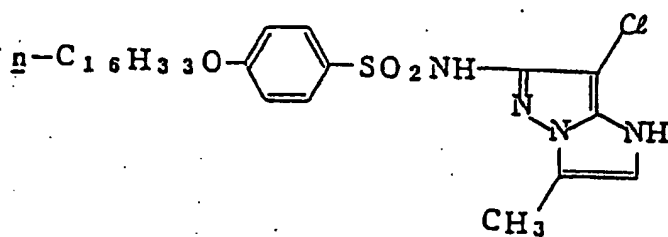


下面提出的是以本发明的结构式 (I) 表示的成色剂典型例子,
但本发明的成色剂品种并不只限于这些。

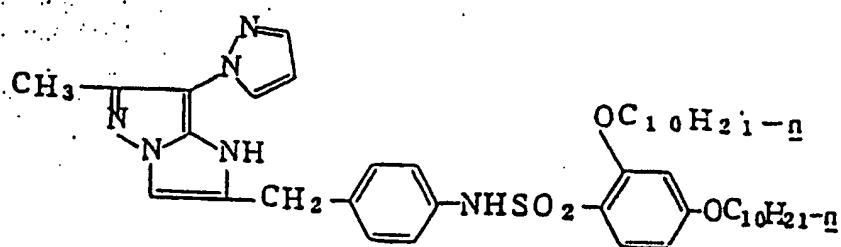
(M-1)



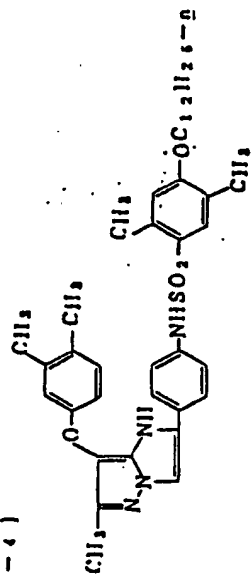
(M-2)



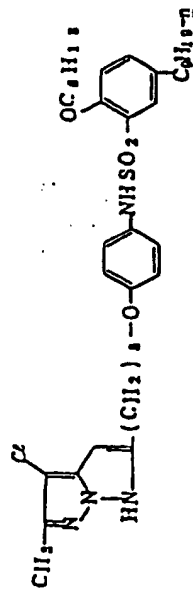
(M-3)



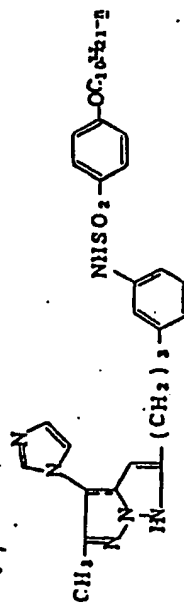
(M - 4)



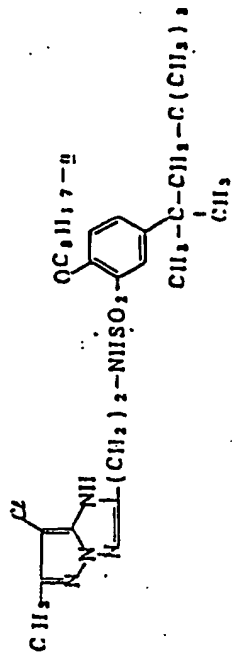
(M - 5)



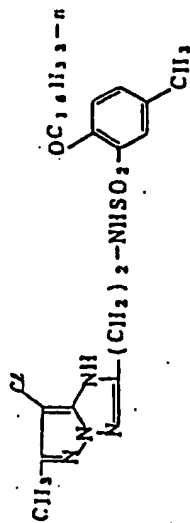
(M - 6)



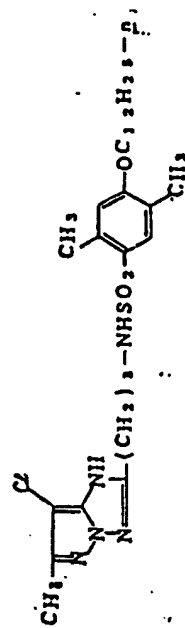
(M - 7)



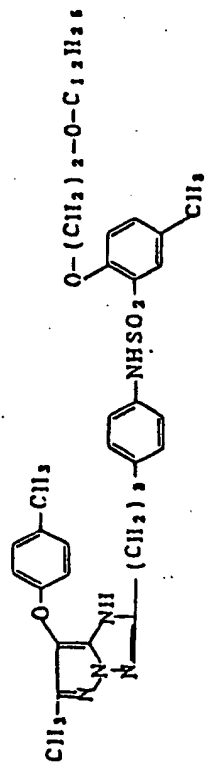
(M - 8)



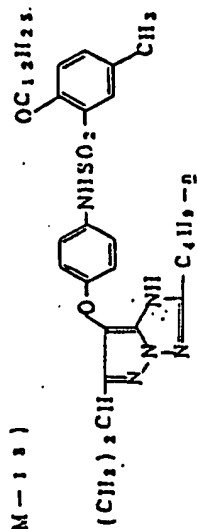
(M - 9)



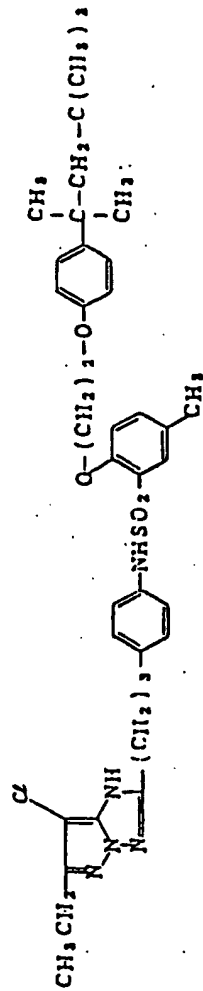
(M-30)



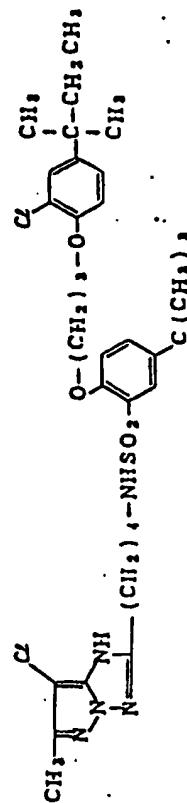
(M-33)

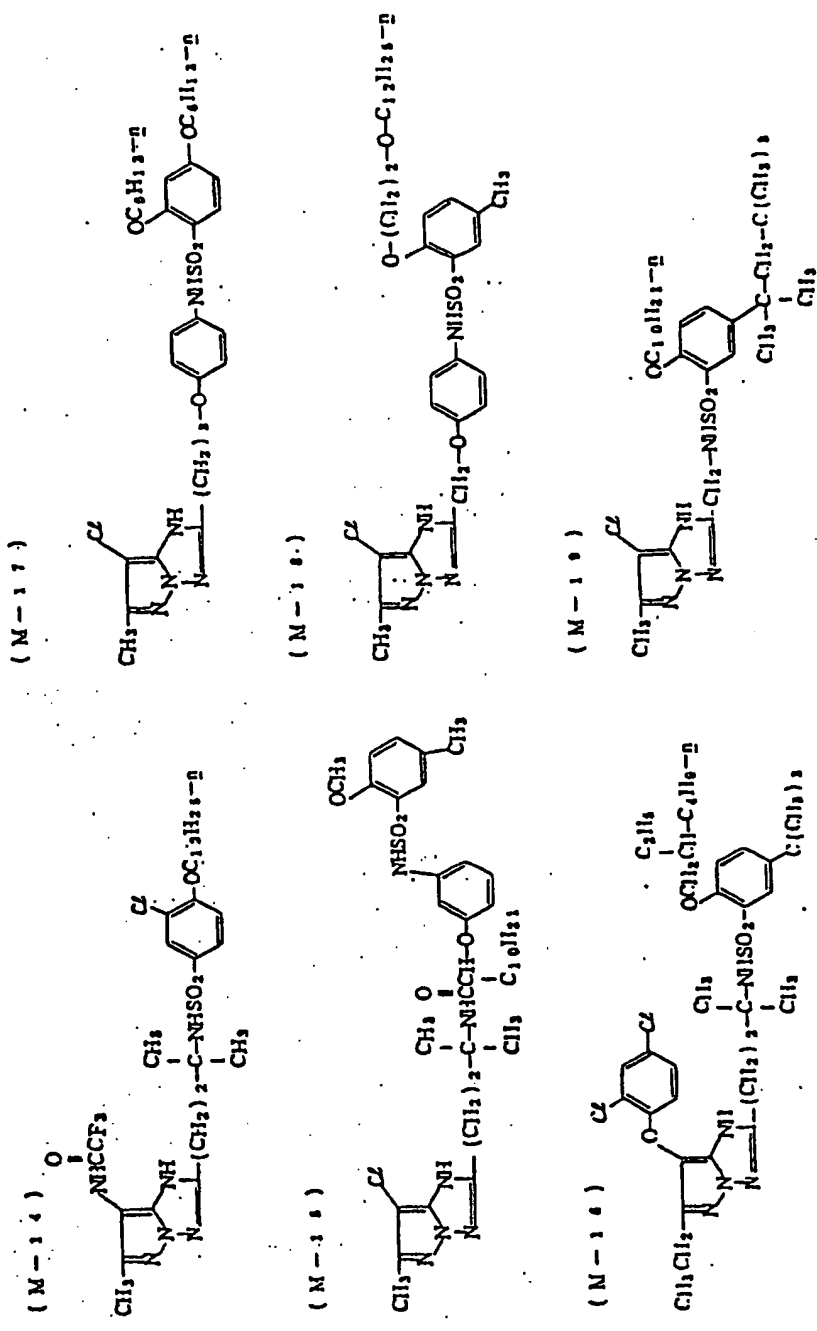


(M-31)

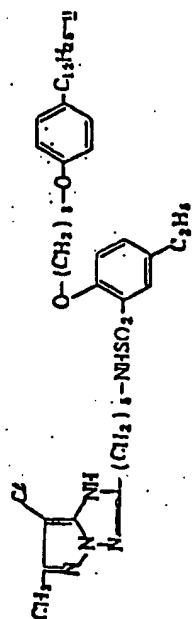


(M-32)

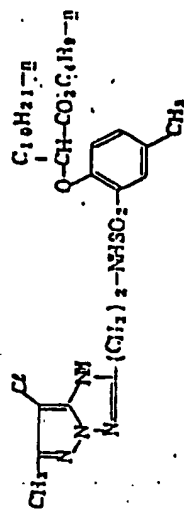




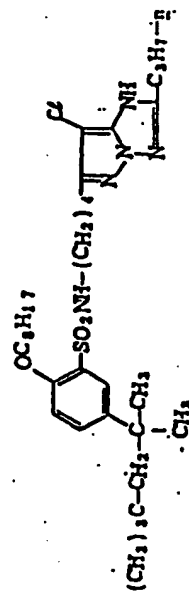
(M - 2 0)



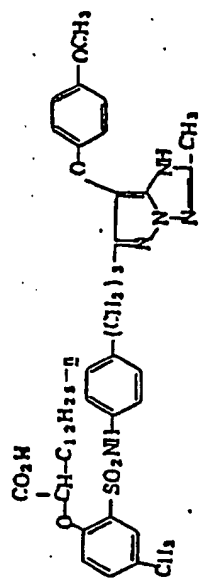
(M - 2 1)



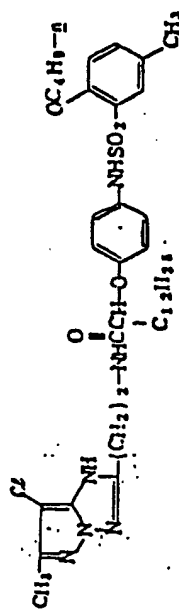
(M - 2 2)



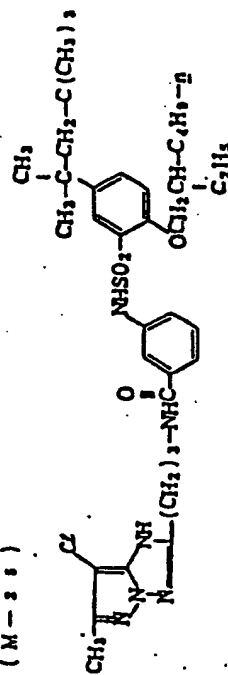
(M - 2 3)

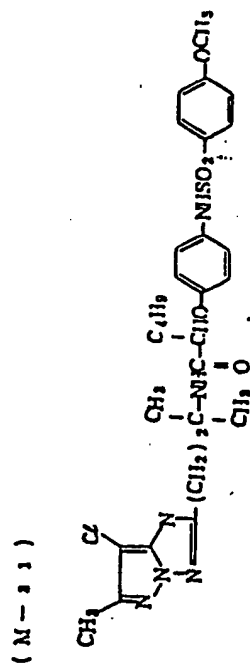
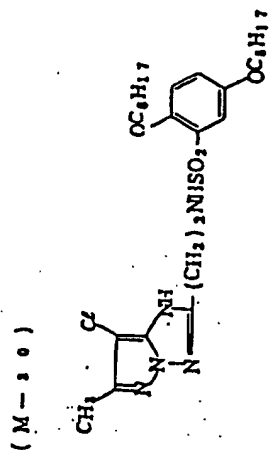
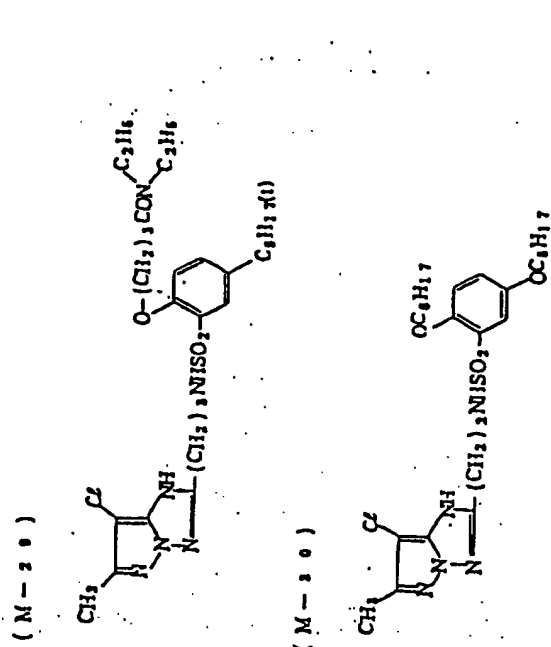
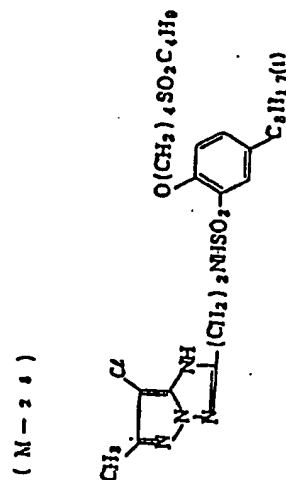
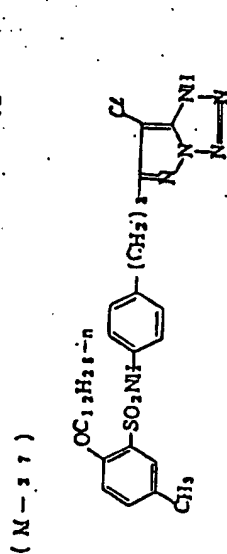
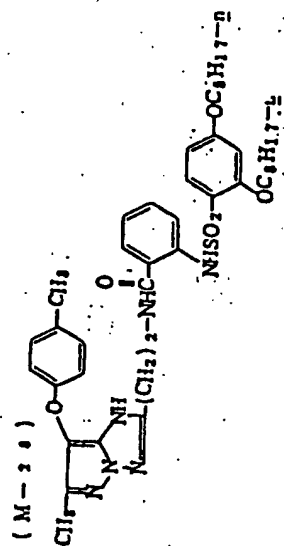


(M - 2 4)

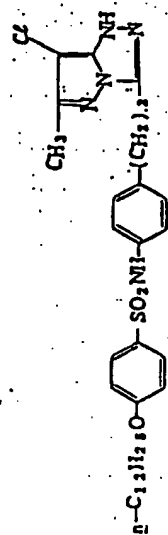


(M - 2 5)

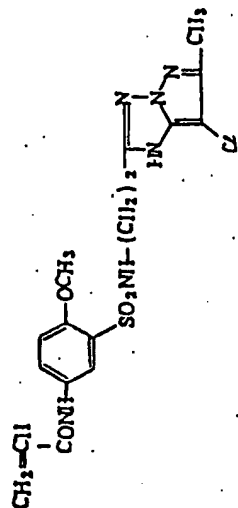




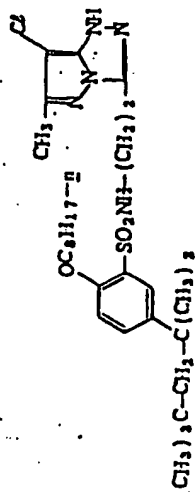
(M - 3 2)



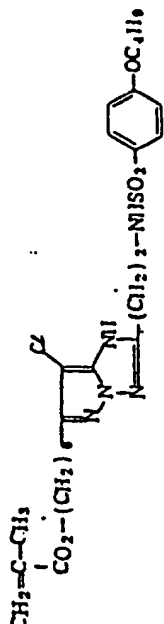
(M - 3 5)



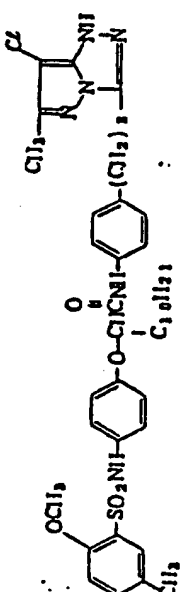
(M - 3 3)



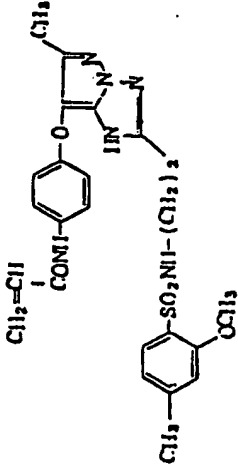
(M - 3 6)



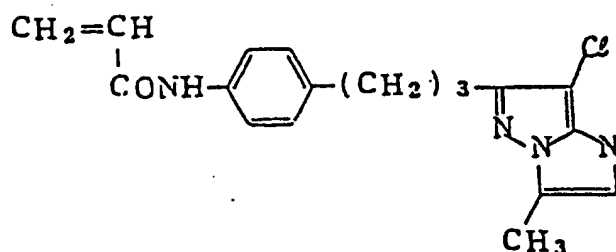
(M - 3 4)



(M - 3 7)



(M - 3 8)



以本发明的结构式(I)表示的这一类成色剂可按下面公布的文献的工艺来合成,它们分别为:

结构式(II)的化合物发表在日本专利申请

(OPI)No. 16248/84等;

结构式(III)的化合物发表在日本专利申请

(OPI)No. 43659/85等;

结构式(IV)的化合物发表在日本专利公开

No. 27411/72等;

结构式(V)的化合物发表在美国专利 4,540,654 和

日本专利申请(OPI)No. 172982/85;

结构式(VI)的化合物发表在日本专利申请

(OPI)No. 33552/85等;

结构式(VII)的化合物发表在美国专利 3,061,432 等:

可应用于本发明的以结构式(I)表示的成色剂最好加入到卤化银照相感光层中,当然,如需要也可加到非感光照相层中。

在卤化银彩色照相感光材料中,本发明可被应用的包括:彩色相纸,彩色反转相纸,彩色负片、彩色正片等、而其中特别适用于彩色相纸和彩色反转相纸。

本发明的品红成色剂以及如下文所说的可配合使用的成色剂,

可按各种常规的分散方法混入到感光材料中去。较典型的方法有，固体分散法、碱分散法。较好的是用胶乳法、更好的是水包油滴法。水包油滴分散法是将成色剂溶解于沸点 175℃ 或更高沸点的高沸点有机溶剂中和/或者溶解在低沸点的称为辅助溶剂中，然后再将该溶液精细地分散在如水和明胶水溶液那样的含有表面活性剂的水溶液介质中，高沸点有机溶剂的例子发表在美国专利 2,322,027 中，以及在下面所叙述的内容中。分散过程可以伴以相转移过程。需要的话，辅助溶剂可以通过蒸馏、洗涤乳剂条，超滤或其它方法，在涂布之前除去或减少。

高沸点有机溶液的具体例子有苯二甲酸酯（例如苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二-3,7-二甲基辛酯、苯二甲酸二环己酯、苯二甲酸二-2-乙基己基酯、苯二甲酸二-十二烷酯等）、磷酸酯或麟酸酯（例如磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸 2-乙基己基-二苯基酯、磷酸三环己酯、磷酸三-2-乙基己基酯、磷酸三-十二烷酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸三氯丙基酯、磷酸二-2-乙基己基苯基酯等）、苯甲酸酯（例如苯甲酸-2-乙基己基酯、苯甲酸十二烷酯、对羟基苯甲酸 2-乙基己基酯等）、酰胺（例如二乙基十二酸酰胺、N-十四烷基吡咯烷酮等）、醇类或酚类（例如异十八烷醇、2,4-二叔戊基苯酚等）、脂肪族羧酸酯（例如壬二酸二辛酯、三丁酸甘油酯、乳酸异十八烷酯、柠檬酸三辛酯等）、苯胺类（例如 N,N-二丁基-2-丁氧基-5-叔辛基苯胺等）、烃类（例如石蜡油、十二烷基苯、二异丙基萘等）、以及其它物质。所应用的辅助溶剂包括沸点从约 30℃ 到约 160℃ 的有机溶剂，典型的例子有醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酸乙酯、甲乙酮、环己酮、醋酸-2-乙氧基乙酯、二甲基甲酰胺等。

有关胶乳分散方法及其作用，以及浸渍用胶乳的具体例子发表在美国专利 4,199,363，西德专利申请 2,541,274 和 2,541,230 等。

本发明的技术大都采取将成色剂配入到感光卤化银乳剂层内的

方法, 所加入的成色剂, 对照相彩色感光材料来说, 其加入量以每摩尔卤化银计为 0.003 到 0.5 摩尔, 最好取 0.005 到 0.3 摩尔, 而对彩色相纸来说最好取 0.1 到 0.3 摩尔。

本发明的彩色感光材料还可以再含有常规的成色剂和本发明的品红成色剂配合起来使用, 合适的彩色成色剂典型例子包括有萘酚或苯酚系列化合物, 吡唑酮或吡唑并吡咯系列化合物以及开链或杂环酮基亚甲基类化合物。可在本发明中应用的青色、品红、黄色成色剂的具体例子发表在“研究公开”No. 17643, VII-D (1978 年十二月) 和同一刊物 No. 18717 (1979 年十一月) 所引用的各专利中。

通常这些成色剂带有非扩散性基团, 或者是聚合了的, 因而是非可扩散的。在偶合位置处最好是被可释放基取代而不是氢原子。也可以使用的成色剂还包括能提供有适当扩散性染料的成色剂; 有色成色剂: 无色成色剂或能够在偶合反应时释放出显影抑制剂或释放出显影促进剂的成色剂等。

可用于本发明的黄成色剂典型例子有油保护类型的酰基乙酰胺系列成色剂, 这类成色剂具体公布在下列一些专利内, 例如美国专利 2,407,210、2,875,057 和 3,265,506。在本发明中使用二当量黄成色剂较好, 其典型子是在美国专利 3,408,194、3,447,928、3,933,501 和 4,401,752 发表的氧原子释放型黄色成色剂; 另外还有氮原子释放型黄色成色剂, 实例发表在下面一些专利中: 日本专利公开 No. 10739/83, 美国专利 4,022,620 和 4,326,024, “研究公开” No. 18053 (1979 年四月), 英国专利 1,425,020 和西德专利申请 (OLS) No. 2,219,917、2,261,361、2,329,587 和 2,433,812。其中较为突出的是 α -新戊酰-N-乙酰苯胺系列成色剂, 这种成色剂显影后生成的染料, 色牢度很好, 另一种 α -苯甲酰乙酰替苯胺系列成色剂则具有优良的彩色性能。

在本发明中可以配合使用的品红成色剂包括油保护型吡唑酮系

列或氨基乙酰基系列成色剂。较好的是5-吡唑酮系列成色剂。从显色染料的色调和成色速度来看,最好在5-吡唑酮系列的成色剂中,在其3-位上引入芳氨基或酰氨基。这些成色剂的典型实例已发表的有,美国专利2,311,082、2,343,703、2,600,788、2,908,573、3,062,63、3,152,896和3,936,015等。最好是采用二当量5-吡唑酮系列成色剂。以可释放型基团而论,美国专利4,310,619发表的氮原子释放型基团或美国专利4,351,897发表的芳硫基团较好,另外,欧洲专利No.73,636发表的有关带有非扩散性基团的5-吡唑酮系列成色剂显示出很高的成色活性。

可用于本发明中的青色成色剂包括油保护型萘酚和苯酚系列成色剂。萘酚系列成色剂的典型例子发表在美国专利2,474,293。特别常用的氧原子释放型2-当量萘酚型高活性成色剂发表在美国专利4,052,212、4,146,396、4,228,233和4,296,200,苯酚型成色剂的典型例子发表在美国专利2,369,929、2,423,730、2,772,162和2,895,826等。

本发明选用了耐湿和耐热的青色成色剂,这些成色剂的典型例子是苯酚型青色成色剂,发表于美国专利3,772,002;2,5-二酰氨基取代的苯酚系列成色剂发表在美国专利2,772,162、3,758,308、4,126,396、4,334,011和4,327,173、西德专利公告(OLS)No.3,329,729和日本专利申请No.42671/83等。在2位有苯豚基和在5-位有酰氨基的苯酚系列成色剂发表在美国专利3,446,622、4,333,999、4,451,559和4,427,767等上。

为了满足某些感光材料的特殊需要,可以在同一乳剂层中使用两种或两种以上本发明的成色剂,以及前面提到的一些成色剂可以加到同一层中,或者它们之中的一种成色剂加入到两层或两层以上的不同乳剂层中去。

为了校正在短波长区的青色成色剂和品红的彩色染料的不必要

的吸收,需要将彩色成色剂混入到彩色照相感光材料中使用。彩色成色剂的典型实例是发表在美国专利 4, 163, 670 和日本专利公开 No. 39413/72 等中的带黄色的品红成色剂以及发表在美国专利 4, 004, 929 和 4, 138, 258、英国专利 1, 146, 368 等中的带品红色的青色成色剂。

作为混合使用的成色剂可以制成二聚物或高聚物。聚合型的成色剂的典型例子发表在美国专利 3, 451, 820 和 4, 080, 211。聚合型品红成色剂的具体例子发表在英国专利 2, 102, 173 和美国专利 4, 367, 282。

为了改进颗粒性,在配方中可以使用某些能提供可扩散的染料的成色剂,这类成色剂的实际例子,其中品红成色剂发表在美国专利 4, 366, 237 和英国专利 2, 125, 570, 而欧洲专利 No. 96, 873 和西德专利公开 (OLS) No. 3, 324, 533 中发表的有黄色、品红和青色成色剂。

本发明中用作为感光材料乳剂层或隔层的粘接剂或保护性胶体,选用明胶较有利,别的亲水性胶体也可以单独应用,或者与明胶混合使用。

可用作为本发明的照相感光材料的照相乳剂层中的卤化银,有溴化银、碘溴化银、碘氯溴化银、氯溴化银和氯化银。优选的卤化银是碘化银含量不大于 15 摩尔%的碘溴化银,更优选的是,碘溴化银中碘化银的含量为 2 到 12 摩尔%。

对于照相乳剂中卤化银颗粒的平均大小并无特殊的规定,但最好是平均颗粒大小不大于 3 微米。(平均颗粒大小是基于颗粒投影面积的平均值。当颗粒为球或近似为球形时,取其直径平均值;颗粒为立方体时取其边长平均值)。

在颗粒大小的分布上既可以窄也可以宽。

在照相乳剂中卤化银结晶可以是有规则的结晶形,如立方体形

或八面体形;也可以是不规则的结晶形,如球形或片形;或者是这几种结晶形的混合。卤化银颗粒往往是多种结晶形的卤化银颗粒的混合物。

也可以采用一种乳剂,其中含有占总投影面积50%者更多的片状卤化银颗粒,这些片状颗粒的直径为其厚度的五倍或五倍以上。

在卤化银颗粒的内部和表面层之间,可以有不同的相。有些颗粒潜影主要是在表面层形成,也有些颗粒潜影主要是在其内部形成。

应用于本发明的照相乳剂可由下面一些文献介绍的方法制备。

例如 P. Glafkides 著的照相化学和物理 (Chimie et physique photographique) Paul Montel (1979) G. F. Duffin 著的照相乳剂化学, (Photographic Emulsion Chemistry), The Focal press (1966) V. L. Zelikman et al 制备和涂布照相乳剂, (Making and Coating Photographic Emulsion), The Focal press (1964)

详细地说,照相乳剂可以用多种工艺来制备,有酸性工艺,中性工艺,氨法工艺等等。反应可发生在可溶性银盐和可溶性卤盐之间通过用单注法,双注法或者两者的混合法进行。

制备卤化银颗粒还可以使用一种称为反混法的方法,这时候,银离子是过量的。还可以使用称为控制双注法的方法(双注法中的一种样式),这种方法要保持在其中形成卤化银的液相中的银离子浓度 P_{Ag} 恒定。

按照这种方法可以得到具有结晶形状规则,颗粒大小基本上均匀的卤化银乳剂。

在进行生成卤化银颗粒或物理的熟化过程中、镉盐、锌盐、铅盐、铊盐、铟盐以及其配盐、铈盐及其配盐、铁盐及其配盐等可以存在。

卤化银乳剂常被化学增感,化学增感方法发表在 H. Friese 编著的“基础照相工艺和卤化银”(Die Grund Lagender Photographischen Prozesse mit silberhalogeniden Akademische Verlagsgesellschaft)一

书中, 科学出版公司出版第 675 - 734 页 (1968)。

更具体地说, 可以使用能够与活性明胶或者银进行反应的含硫化合物, 通过硫增感的方法来进行化学增感。(例如硫化硫酸盐、硫脲、巯基化合物, 绕丹宁(又名绕丹酸)等); 使用还原性物质进行还原增感(例如亚锡盐、胺、胍衍生物、甲脒亚磷酸、硅烷化合物等); 使用贵金属化合物的贵金属增感(例如金的配盐和属于周期表中Ⅷ族金属的配盐, 例如铂、铱、钯等)或其混合物。

为了感光材料在制备, 贮存或拍摄过程期间防止雾翳产生, 或使照相性能稳定, 可在本发明中应用的照相乳剂可含有一些不同的化合物。可加入的这些化合物的实例包括: 唑类如苯并噻唑盐、氮咪唑、硝基苯并咪唑、氯苯并咪唑、溴苯并咪唑、巯基噻唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并咪唑、巯基噻二唑、氨基三唑、苯并三唑、硝基苯并三唑、巯基四唑(特别是, 1-苯基-5-巯基四唑)等; 巯基嘧啶、巯基三嗪、硫酮化合物, 例如恶唑啉硫酮等; 氮杂茛类例如三氮杂茛、四氮杂茛(特别是 4-羟基-取代的 (1, 3, 3a, 7) 四氮杂茛)、五氮杂茛等; 苯硫磷酸、苯亚磷酸、苯磷酸酰胺等以及多种已知的可作为防雾翳剂或稳定剂的化合物。

为了增加感光度和反差或加速显影, 本发明的照相感光材料的照相乳剂层可以包含下列一些物质, 例如聚氧化烯烃或其衍生物, 例如醚、酯、胺等, 硫醚化合物、硫吗啉、季铵盐化合物, 氨基甲酸乙酯衍生物、脲素衍生物、咪唑衍生物、3-吡唑烷酮等。

本发明为了提高尺寸稳定性, 在本发明的感光材料的照相乳剂层或别的亲水性胶体层中可以含有不溶或微溶于水的合成聚合物分散体。

本发明的照相乳剂中可以采用次甲基染料和其它染料来光谱增感, 用于光谱增感目的的染料有: 花青染料、部花青染料、配合花青染料、配合部花青染料、全极性花青染料、半花青染料、苯乙烯基染料和

半氧醇染料 (hemioxonol dyes), 这些中常用的是花青染料。部花青染料和配合部花青染料, 对所有这些染料, 通常用作花青染料作为基本杂环的核的任何环核都可采用。

这些增感染料可以是单一使用, 或者几种混合起来使用。混合使用增感染料通常是应用在要求超增感的场合。

乳剂中还可混入一类本身不具有光谱增感能力的染料, 或者含有一种基本上不吸收可见光, 然而当与增感染料混合在一起时却显示出超增感作用的物质。这方面的例子有: 在乳剂中包含有以含氮的杂环基为取代基的氨基苯乙烯基化合物, (如在美国专利 2, 933, 390 和 3, 635, 721 中所述) 芳香族有机酸-甲醛缩合产品 (例发表在美国专利 3, 743, 510), 镉盐, 氮杂茛化合物等。本发明可以应用于多层多彩色照相材料中, 该多层多彩色照相材料包含一种基材在其上至少有两层具有不同的光谱感光性能。也就是说多层自然彩色照相材料通常是在基材上至少有一感红乳剂层, 至少有一感绿乳剂层和至少有一感兰乳剂层。这些乳剂层的次序, 按照目的要求可以任意地选择。一般来说感红乳剂层内含形成青色成色剂, 感绿乳剂层含形成品红成色剂, 感兰乳剂层含形成黄色成色剂, 但如有需要, 也可以有别的搭配方式。

本发明的照相感光材料中, 照相乳剂层或其它亲水性胶体层中可以含有有机的或无机的坚膜剂, 坚膜剂的例子有活性乙烯基化合物 (例如例如 1, 3, 5-三丙烯酰六氢-均三嗪, 1, 3-乙烯基磷酰基-2-丙醇等), 活性卤素化合物 (例如 2, 4-二氯-6-羟基-均三嗪等), 粘卤酸 (例如粘氯酸、粘苯氧基氯酸等)。它们可以单独地或混合地存在于乳剂层中。

由本发明的感光材料还可以包含彩色防雾翳剂, 例如氢醌 (即对等二酚) 衍生物, 氨基苯酚衍生物, 没食子酸 (又名鞣酸) 衍生物。抗坏血酸 (又名维生素 C) 衍生物, 等等。

本发明的感光材料的亲水性胶体层还可以含有紫外线吸收剂。可以使用的紫外线吸收剂的具体例子有：以芳基取代的苯并三唑类化合物，发表在美国专利 3, 533, 794 和 4, 236, 013；日本专利公开 No. 6540/76 和欧洲专利 No. 57, 160 等；丁二烯类发表在美国专利 4, 0450, 229 和 4, 295, 999；肉桂酸酯类发表在美国专利 3, 705, 805 和 3, 707, 375；二苯甲酮发表在美国专利 3, 215, 530 和英国专利 1, 321, 355；带有紫外线吸收基团的高聚物，发表在美国专利 3, 761, 272 和 4, 431, 726。也可使用发表在美国专利 3, 499, 762 和 3, 700, 455 的紫外线吸收荧光增白剂。紫外线吸收剂的典型的具体例子发表在“研究公开”24239 (1984 年 6 月) 等。

由本发明制备的感光材料，还可以含有水溶性染料，以作为滤色染料或比如防辐射等多种别的目的使用。这些染料的例子包括氧醇染料 (oxonol dyes)，半氧醇染料、苯乙烯基染料、部花青染料、花青染料和偶氮染料，其中，氧醇染料、半氧醇染料和部花青染料特别有用。

在实施本发明时可配合使用如下所示的已知的褪色抑制剂，本发明中使用的染料影象稳定剂可以 2 种或 2 种以上混合使用。已知的褪色抑制剂品种有：氢醌衍生物，没食子酸衍生物、对烷氧基苯酚类，对羟基苯酚衍生物和双酚类。

按本发明，生成染料影象形成层的彩色照相乳剂层，通常涂布在照相感光材料常用的柔韧的基材上面。基材包括有塑料薄膜、纸、布等。常用的柔韧的片基包括由半合成或合成的高聚物组成的薄膜，例如醋酸纤维素，醋酸丁酯纤维素，聚苯乙烯，聚苯二甲酸乙酯，聚碳酸酯等；以及用氧化钡或 α -烯烃聚合物 (例，聚乙烯、聚丙烯) 涂布的纸材，或用它们叠合上去的纸材。片基可以用染料或颜料着色。有时将片基染成黑色可以起到遮光的作用。

对于反射型感光材料使用的基材最好在它上面或叠合层上加入白色颜料。白色颜料的品种有二氧化钛、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碳

酸钙、三氧化锑、硅白、铝白、磷酸钛等，其中二氧化钛，硫酸钡和氧化锌更较为常用。

常常对基材表面进行涂胶处理，这样可以改善照相乳剂层等与基材间的粘接。在涂胶处理前或后还可对基材进行电晕放电处理、紫外线照射、火焰处理等。

对于反射型感光材料的片基，一层高含量白色颜料的亲水性胶体层，可涂于片基和乳剂层之间，以起到提高影象白度和清晰度的效果。

含有本发明的品红成色剂的反射型感光材料，常应用聚合物—叠层纸片基作为它的片基。特别优选的是使用经捏和掺入白色颜料于其中的合成树脂的薄膜作为基材，从而可得到具有改进的平滑性，光泽度，清晰度，并具有优良的饱和度和在显暗区的再现性的影象。在这种情况下特别优选的合成树脂薄膜是聚苯二甲酸乙酯和醋酸纤维素，特别常用的白色颜料是硫酸钡和二氧化钛。

本发明的彩色照相感光材料除了上面所谈到的各种化合物外，还可根据需要含有各种文献中曾经提到的助剂，如稳定剂，防雾翳剂，表面活性剂，抗静电剂，显影剂等。这些助剂的例子发表在“研究公开”17643。

此外，看情况而定，卤化银乳剂层或另外的亲水性胶体层可以含有基本上无感光性能的微粒卤化银乳剂（例如含有平均颗粒大小于 0.20μ 氯化银、溴化银或氯溴化银乳剂）。

本发明中可以采用的彩色显影液，常选用的是含有芳香族伯胺彩色显影剂作为主要成分的碱性水溶液，彩色显影液的典型例子有：4-氨基-N,N-二乙基苯胺，3-甲基-4-氨基-N,N-二乙基苯胺，4-氨基-N-乙基-N- β -羟乙基苯胺，3-甲基-4-氨基-N-乙基-N- β -甲基磺酰胺乙基苯胺，4-氨基-3-甲基-N-乙基-N- β -甲氧基乙基苯胺等。

彩色显影液中可以加有 pH 缓冲剂, 例如亚硫酸、碳酸、硼酸或磷酸的碱金属盐, 等等; 彩色显影液中还可以含有显影抑制剂或防雾剂, 如溴化物、碘化物, 和有机防雾剂。需要的话, 彩色显影液中还可加入水质软化剂、防腐剂例如羟胺; 有机溶剂, 例如苯基醇、乙二醇。显影加速剂, 例如聚乙二醇、季铵盐、胺类; 染料形成成色剂、竞争成色剂、生雾剂, 例如硼氢化钠; 辅助显影剂, 例如 1-苯基-3-吡唑烷酮; 增粘剂, 在美国专利 4, 083, 723 发表的聚羧酸螯合剂, 在西德专利公告 (OLS) No. 2, 622, 950 发表的抗氧剂, 等等。

彩色显影后通常进行照相乳剂层的漂白, 漂白过程可以和定影过程同时或分开进行。使用的漂白剂的例子包括有多价金属的化合物例如铁(II)、钴(III)、铬(VI)、铜(II)等的化合物。还有过酸类、醌类、亚硝基化合物等等, 例如铁氰化物、重铬酸盐, 铁(III)或钴(III)的有机配盐, 例如氨基多羧酸的配盐, 如, 乙二胺四醋酸、次氨基三醋酸, 1, 3-二氨基-2-丙醇四醋酸等, 或者有机酸、例如柠檬酸、酒石酸、苹果酸的上述金属的配盐等, 也可以用过硫酸盐、锰酸盐、亚硝基苯酚等。在这些化学品中间, 铁氰化钾, 乙二胺四醋酸铁(III)钠和乙二胺四醋酸铁(III)铵是常用的。乙二胺四醋酸铁(III)配盐可以用在单漂白溶液中, 也可以用于单浴的漂白定影溶液中。

照相材料在彩色显影或漂白定影过程之后, 用水洗涤。进行彩色显影的温度可以在 18°C 和 55°C 之间任意选择, 通常选择 30°C 或稍高些更为合适, 具体地讲, 选择 35°C 或 35°C 以上更好些。显影时间大约为 1 分钟到约 3.5 分钟, 时间短些效果会好些。对于连续显影工艺过程, 最好按工艺要求补充新鲜显影液, 补充的量以每平方米面积感光材料计, 可以补充 330cc 到 160cc 但实际上综合各方面考虑通常宁可选 100cc 或更少些。在显影液中, 苯基醇的含量通常取 5 毫升/升或更少些。漂白定影工艺过程的温度可以在 18°C 到 55°C 之间随意选择, 通常选在 30°C 或稍高些更为合适。温度在 35°C 或 35°C 以上时,

过程的时间可减到1分钟或更少些,同时补充新鲜液量也可以减少。彩色显影或漂白定影过程以后的洗涤时间一般在3分钟以内,如果采用稳定浴、水洗过程的时间可以减到1分钟或更少些。

显影后成色染料的色泽不仅受曝光、热和潮湿的影响而恶化,而且在保存期也会受到细菌作用的损害。青色染料影象受细菌的作用而恶化的现象最为严重,因此需要配加杀菌剂。日本专利申请No. 17244/82,发表了有关含有2-噻唑苯并咪唑类杀菌剂的具体例子。在显影过程中杀菌剂可以混合在感光材料中,也可加在显影液中使用。施加杀菌剂可以在任何阶段进行,只要在工艺过程结束后,感光材料内存在有杀菌剂就行。现在就下面的具体例子对本发明作一说明,这里要讲清的一点是这仅只是例子,本发明并不局限于此。

例1

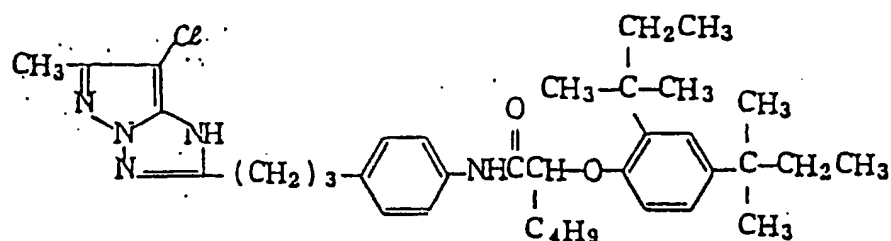
在8.3克化合物(M-7)加入16.6毫升磷酸三(2-乙基己基)酯和25毫升醋酸乙酯中,将混合物加热成溶液,所得的成色剂溶液加到100毫升含有10克明胶和1.0克十二烷基苯磺酸钠的水溶液中,接着高速机械搅拌,制得成色剂的微粒乳化分散液,将全部乳化分散液加到含有50摩尔%溴(银量为6.5克)的氯溴化银乳液中,同时加入10毫升2%的2,4-二氯-6-羟基-均-三嗪作坚膜剂。在两面各叠合有聚乙烯的纸材片基上涂布乳剂,其涂布量为银复盖量200毫克/米²,再在其上面涂布明胶层,制得样品,标示为样品A。

和上面相同的方法制备乳化分散液,但分别用8.1克化合物(M-9), 8.3克(M-33)或8.8克(M-32)代替上法的化合物(M-7),并分别加16.2毫升、16.6毫升、或17.6毫升的磷酸三(2-乙基己基)酯,醋酸乙酯的量仍为25毫升。按上法相同的乳剂的相同数量,将所得的混合物涂布到同种片基上,其银复盖量也不变。制得的样品分别标示为B、C、D。

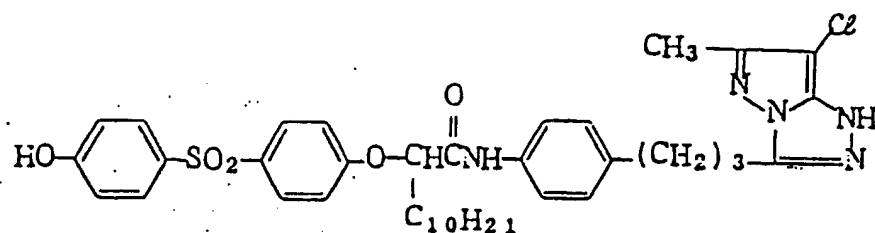
为作比较,特别制备比较样品,其制备方法跟上述一样,只不过

将 17.8 毫升或者 20.6 毫升磷酸三(2-乙基己基)酯和 25 毫升醋酸乙酯加到 8.9 克下面所指的“比较性化合物 1”或 10.3 克“比较性化合物 2”中。这样制得的样品分别标示为比较样品 1 和比较样品 2。

比较化合物 1、



比较化合物 2、



(成色剂发表于日本专利申请(OPI)42045/83)

每一样品 A、B、C 和比较样品 1 和 2 以 1000C. M. S 楔形曝光, 然后以下面所指的加工溶液依次进行各工艺步骤。

显影液

苯基醇

15 毫升

二亚乙基三胺五醋酸

5 克

KBr(溴化钾)

0.4 克

Na₂SO₃(亚硫酸钠)

5 克

Na₂CO₃(碳酸钠)

30 克

硫酸羟胺

2 克

4-氨基-3-甲基-N-β-(甲基磺酰胺)

乙基苯胺 · $3/2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.5 克

加水到

共 1000 毫升

(pH10.1)

漂白定影液

硫代硫酸铵 (70% 重量浓度)

150 毫升

Na_2SO_3 (亚硫酸钠)

5 克

$\text{Na} [\text{Fe} (\text{EDTA})]$

40 克

EDTA

4 克

水加到

共 1000 毫升

(pH6.8)

过程步骤

温度

时间

显影液

33°C

3'30"

漂白定影液

33°C

1'30"

水洗

33°C

3'

这样得到的每个样品的品红染料影象具有鲜艳的色调和高的饱和度和, 测定这些彩色影象的照相特性。所得结果列于下表:

表 I

照相特性

样品号	相对感光度 *	彩色层次	最大密度
比较样品1	100	2.90	2.73
比较样品2	105	2.94	2.97
样品A(M-7)	88	3.35	3.05
样品B(M-9)	96	3.16	2.86
样品C(M-33)	92	3.28	3.02
样品D(M-32)	98	3.19	2.91

注: * 在雾翳密度达到 +0.5 时的曝光量下所得感光度的相对值, 并以比较样品 1 的结果作为标准(100)。

从表 1 中所得的结果来看, 本发明的成色剂, 无论从感光度, 彩色层次和最大密度等方面都显示了优异的特性。之所以能达到如此好的结果, 是由于本发明中引入了磺酰氨基团的缘故而提高了成色活性和彩色效果。

例 2

两边都叠合有聚乙烯的纸材片基上按表 II 所示涂布第一层 (最低层) 到第七层 (最上层) 而制得彩色照相感光材料 E. F. G. H. I 和 J。

制备过程中, 第三层即涂布含有品红成色剂的乳化分散液和乳剂的涂层组合物是用和前述的例 1 相同方法制备的。

从 E 到 J 各个样品除了分别用滤色兰-绿-红以外, 其他按例 1 的同样方法进行。

所得的照相性能数据列于表 III。

表 II

第一层: (最底层) 感兰氯溴化银乳剂 (溴: 80 摩尔%; 银复盖量: 350 毫克/米²), 明胶 (复盖量: 1500 毫克/米²) 黄色成色剂¹⁾ (复盖量: 500 毫克/米²)。溶剂²⁾ (复盖量: 400 毫克/米²)

第二层: 明胶 (复盖量: 1100 毫克/米²), 彩色混和保护剂³⁾ (复盖量: 200 毫克/米²), 溶剂⁴⁾ (复盖量: 100 毫克/米²)

第三层: 感绿氯溴化银乳剂 (溴: 50 摩尔%; 银复盖量: 180 毫克/米²) 品红成色剂⁵⁾ (复盖量: 3.4×10^{-4} 摩尔/米²), 溶剂⁶⁾ (复盖量: 分别为, 样品 D 为 440 毫克/米², 样品 E 为 450 毫克, 样品 F 为 380 毫克/米², 样品 G 为 410 毫克/米²)

第四层: 明胶 (复盖量: 1600 毫克/米²), 紫外线吸收剂⁷⁾ (复盖量: 700

毫克/米²), 彩色混合保护剂⁻³⁾ (复盖量: 200 毫克/米²) 溶剂⁻⁴⁾
(复盖量: 300 毫克/米²)

第五层: 感红氯溴化银乳剂 (溴: 50 摩尔%, 银复盖量: 300 毫克/米²), 明胶 (复盖量: 1200 毫克/米²) 青色成色剂⁻⁸⁾ (复盖量: 400 毫克/米²), 溶剂⁻⁴⁾ (复盖量: 250 毫克/米²)

第六层: 明胶 (复盖量: 1000 毫克/米²), 紫外线吸收剂⁻⁷⁾ (复盖量: 360 毫克/米²) 溶剂⁻⁴⁾ (复盖量: 125 毫克/米²)

第七层: (最顶层) 明胶 (复盖量: 1600 毫克/米²)

片基 在纸材的两面叠合聚乙烯的片基。

* 1) 黄色成色剂: α -新戊酰- α -(2, 4-二氧代-5, 5'-二甲基
噁唑烷-3-基)-2-氯-5-[α -(2, 4-二叔
戊基-苯氧基)丁酰胺]乙酰苯胺。

* 2) 溶剂: 磷酸二辛基丁基酯。

* 3) 彩色混和保护剂: 2, 5-二辛基氢醌。

* 4) 溶剂: 苯二甲酸二丁酯。

* 5) 品红成色剂: 样品 E (比较化合物 1)

样品 F (比较化合物 2)。

样品 G (M-7)

样品 H (M-9)

样品 I (M-33)

样品 J (M-32)。

* 6) 溶剂: 磷酸三(2-乙基己基)酯。

* 7) 紫外线吸收剂: 2-(2-羟基-3-仲丁基-5-叔丁基苯基)苯
并三唑。

* 8) 青色成色剂: 2-[α -(2, 4-二叔戊基苯氧基)-丁酰胺]-4,
6-二氯-5-甲基苯酚。

表 III
照相特性

样品号	相对感光度*	彩色层次	最大密度
E(比较样品1)	100	2.88	2.75
F(比较样品2)	106	2.90	3.10
G(M-7)	90	3.21	3.15
H(M-9)	95	3.08	2.93
I(M-33)	91	3.18	3.11
J(M-32)	94	3.10	2.97

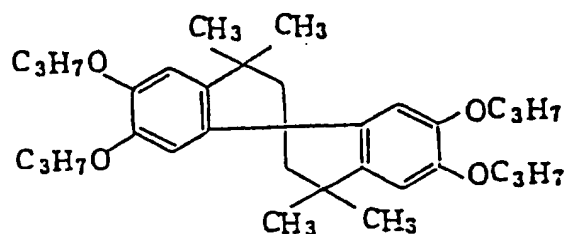
注: * 当雾翳密度 + 0.5 时曝光量的感光度相对值。以样品 E (比较样品 1) 所得的结果作标准(100)。

表中所列结果说明按本发明的成色剂, 在多层彩色样片中也同样显示出优良的照相特性。

例 3

样品 I 到 L 的制备过程, 除了在每个乳化分散液中加入 7.3 克下面提到的光褪色抑制剂外其它的和例 2 中样品 E 到 H 的制备方法一样。

光褪色抑制剂:



例 2 中的各样品 E 到 H 和例 3 中各样品 I 到 L, 各自采用相应的兰-绿-红滤色镜进行曝光并按例 1 的方法行行加工, 而得到彩色影象。

将每一个彩色影象曝露在一萤光灯(衰减-O-计数器)的灯光

下 (15, 000 勒克司) 四星期, 然后进行品红染料影象耐光度的测试, 表 IV 列出了所得的结果。

表 IV
染料的影象的耐光度

样品号(成色剂)	密度变化 *
E(比较成色剂1)	0.63
F(比较成色剂2)	0.59
G(M-7)	0.65
H(M-9)	0.64
I(比较成色剂1 + 光褪色抑制剂)	0.91
J(比较成色剂2 + 光褪色抑制剂)	0.87
K(M-7 + 光褪色抑制剂)	0.93
L(M-9 + 光褪色抑制剂)	0.93

注: * 以起始密度为 1.00 的区域, 经褪色试验后测得的品红密度值。

从以上结果可看出, 本发明成色剂对于染料影象具有优良的耐光性能, 在使用某些光褪色抑制剂后耐光性还能进一步提高。另外进一步证实, 成色剂优良的性能还表现在即使 100°C 的高温或者在温度高至 60°C, 相对湿度高到 90% 的高温高湿条件下进行彩色影象耐光性试验, 结果基本上不褪色, 并且在冲洗结束后在未着色的部位没有残留成色剂的污点形成。

从例 1 和 2 的结果来看, 无论在单层系统还是多层系统中, 本发明的成色剂, 在感光度、彩色层次和彩色性能(最大密度)等各项指标来看, 都是优良的。

从例 3 的结果来看, 应用本发明的成色剂的感光光材, 其染料影象的光稳定性能是优良的。并且例 3 中也表明混合使用光褪色抑制剂能进一步提高材料的光稳定性。

例 1 到例 3 都证实了本发明的成色剂系列之中具有结构式 (V)

的成色剂核以及具有其中 $R^{12}O-$ 基团连接到该核上的磺酰氨基团的邻位时的结构式 (A) 的结构, 显示出特别优良的照相特性。

还有, 其中 $R^{12}O-$ 基团取代位置处于磺酰氨基团的邻位时的结构式 (A) 的基团, 比其中 $R^{12}O-$ 处于对位时的结构式 (A) 的基团通常显示出更满意的彩色性能。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.